



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: Stoppelmann et al.
Appl. No.: 10/646,952
Filed: August 22, 2003
Conf. No.: 2987
Title: HIGH-VISCOUS MOULDING MATERIALS WITH NANO-SCALE FILLERS
Art Unit: 1713
Examiner: Unknown
Docket No.: 112843-061

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMITTAL OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Applicants are respectfully enclosing the certified copy of the priority document for which priority is claimed for the above-identified application under 35 U.S.C. §119. Specifically, the document enclosed is:

<u>Document No.</u>	<u>Country</u>	<u>Date</u>
102 39 326.5	Germany	August 27, 2002

Respectfully submitted,

BELL, BOYD & LLOYD LLC

BY _____

Robert M. Barrett
Reg. No. 30,142
P.O. Box 1135
Chicago, Illinois 60690-1135
Phone: (312) 807-4204

Dated: August 9, 2004

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 39 326.5

Anmeldetag: 27. August 2002

Anmelder/Inhaber: EMS-Chemie AG, Domat Ems/CH

Bezeichnung: Hochviskose Formmassen mit nanoskaligen Füllstoffen

IPC: C 08 K, C 08 L, B 65 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Faust

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT



Anmelder: Neue deutsche Patentanmeldung
Titel: EMS-CHEMIE AG
Unser Zeichen: Hochviskose Formmassen mit nanoskaligen Füllstoffen
Datum: 91404 DE (BE/BS)
27. August 2002

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft hochviskose Formmassen auf Basis von thermoplastischen Polymeren aus der Gruppe, bestehend aus Polyamiden, Polyestern, Polyetherestern, Polyesteramiden oder deren Gemischen und nanoskaligen Füllstoffen, d. h. von Füllstoffen mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von kleiner 1 μm . Die erfindungsgemäßen Formmassen weisen eine erhöhte Schmelzefestigkeit sowie ein vorteilhaftes ausgeglichenes mechanisches Eigenschaftsprofil, auch bei erhöhter Temperatur, auf und werden zur Herstellung von Formkörpern, Hohlkörpern, Halbzeugen, Platten und Rohren eingesetzt.

15 Hohlkörper aus Thermoplasten und damit auch Polyamid-Hohlkörper können prinzipiell nach dem Extrusionsblasverfahren bzw. den diesem Verfahren zuzuordnenden Sonderverfahren hergestellt werden. Die Palette an hergestellten Produkten umfaßt dabei neben den gängigen Hohlkörpern im Verpackungsbereich – Flaschen, Kanister, Fässer etc. – eine Vielzahl technischer Formteile, z. B. Hohlkörper mit Anwendungen im Bereich der Automobilindustrie, wie Kraftstoffbehälter, Spoiler, Luftführungskanäle, Ansaugrohre bzw. Teile von Ansaugrohren oder 20 Saugmodulen, Flüssigkeitsbehältern und Verkleidungen. In verstärktem Maße lassen sich mit neueren 3D-Verfahren (3D-Schlauchmanipulation, 3D-Saugblasverfahren) jede erdenkliche Form von Rohren und Schläuchen für druckführende und drucklose Medien herstellen. Diverse Verkleidungen und Gehäuse für die Haushaltsindustrie fallen in die Rubrik technische Teile genauso wie Spielzeug und Hohlkörper für die medizinische Technik.

25

Aus der Gruppe der technischen Thermoplaste haben sich dem Polyamid aufgrund seiner guten Barriereigenschaften, seiner hohen Wärmeformbeständigkeit und seines hohen Glanzes zahlreiche Anwendungen erschlossen.

30 Das Prinzip des Extrusionsblasformens besteht darin, dass ein extrudierter Schmelzeschlauch von einer meist zweiteiligen, gekühlten Hohlform – dem Negativteil des herzustellenden Bauteils – aufgenommen und mit Hilfe von Druckluft zum fertigen Hohlkörper aufgeblasen wird. In den meisten Fällen tritt der im Ringspalt eines Querspritzkopfes erzeugte Schlauch senkrecht nach unten aus. Sobald dieser Vorformling die erforderlich Länge erreicht hat, werden die Formhälften geschlossen. Die Schneidkanten der Formen erfassen den Schlauch, verschweißen ihn 35

und quetschen zugleich die nach oben und unten überstehenden Reste ab. Aus verarbeitungstechnischer Sicht ergeben sich für einen Rohstoff beim Blasformen folgende Forderungen:

- Hohe Schmelzezähigkeit (hohe Viskosität): Diese Forderung resultiert aus der nötigen Schlauchstandfestigkeit, im folgenden auch Schmelzefestigkeit genannt. Selbst bei Einsatz von Schmelzspeichern und niedrigen Verarbeitungstemperaturen können längere Vorformlinge produktionsicher und reproduzierbar nur aus Produkten mit entsprechend hoher Schlauchstandfestigkeit hergestellt werden. Allerdings stellt sich das Problem des Auslängens des Vorformlings unter dem Eigengewicht des extrudierten Schlauchs. Abgesehen von der Fertigung sehr kleiner Blaskörper scheiden daher Polyamide mit mittlerer und normaler Schmelzeviskosität, also Produkte mit einer rel. Viskosität $\eta_{rel} < 3,5$ (gemessen an einer 1 gew.-%igen Polyamid 6-Lösung in H_2SO_4 bei $25^\circ C$) für das Extrusionsblasverfahren aus. Beim Blasen von Hohlkörpern, deren Volumen etwa 0,5 l übersteigt, ist man an die Verwendung von außerordentlich hochviskosen Einstellungen ($\eta_{rel} > 4,0$; gemessen an einer 1 gew.-%igen Polyamid 6-Lösung in H_2SO_4 bei $25^\circ C$) gebunden. Daher sind nur die hochmolekularen, die verzweigten oder vernetzten Polyamide als Rohstoffe für das Blasverfahren geeignet.

- Hohe thermische Stabilität: Gründe hierfür sind die recht lange Verweilzeit des Materials bei hohen Temperaturen im Schlauchkopf sowie die Tatsache, dass die Vorformlingsoberfläche während des Extrusions- und Aufblasvorgangs dem oxidativen Angriff durch Luftsauerstoff ausgesetzt ist.

Gute Schmelzedehnfähigkeit: Diese bestimmt im wesentlichen das erreichbare Aufblasverhältnis und die Wanddickenverteilung.

- Mischungen aus Polyamid, einer 2. Polymeren Komponente und mineralischen Füllstoffen, die zum Extrusionsblasen verwendet werden, sind in CA 130 6562, EP-A-747 439, EP-A-597 648 und WO 95/20011 beschrieben. Jedoch ist in diesen Fällen immer eine zweite Polymerkomponente notwendig.

- In den Dokumenten DE-A 36 32 865, DE-A 38 08 623, EP-A 0 787 765 und DE-A 196 21 309 sind Mischungen von Polyamiden mit Silikaten beschrieben, die sich durch eine verbesserte mechanische Festigkeit und Zähigkeit auszeichnen. DE-A 196 21 309 verwendet ein Fluorglimmer-Polyamid-Gemisch und erwähnt als mögliche Anwendung auch das Blasformen.

- Polyamid, d. h. Polyamid 6 (ohne Verstärkungsstoffe) mit einer mittleren Viskosität von $\eta_{rel} < 3,5$ (gemessen an einer 1 gew.-%igen Polyamid 6-Lösung in H_2SO_4 bei $25^\circ C$) lässt sich durch Blas-

formen nicht verarbeiten, weil die Polyamidschmelze keine ausreichende Schmelzestabilität aufweist.

5 Verbundmaterialien aus organischen Polymeren wie Polyamiden mit plättchenförmigen, nanoskaligen Füllstoffen, insbesondere schichtförmigen Silikaten (Phyllosilikaten) sind, wie oben dargelegt, bekannt. Diese Materialien zeichnen sich durch eine hohe Steifigkeit aus. Neben einer Verbesserung der Steifigkeit nimmt jedoch die Zähigkeit durch den Zusatz der Phyllosilikate ab.

10 Eine Schwierigkeit bei der Herstellung von Verbundmaterialien aus organischen Polymeren und plättchenförmigen, nanoskaligen Füllstoffen, insbesondere Schichtsilikaten ist die innige, dauerhafte Mischung des anorganischen und des organischen Materials.

15 Im Stand der Technik werden daher verschiedene Methoden beschrieben, diese dauerhafte Mischung des anorganischen Materials mit dem organischen Materials zu erzielen, wobei man einerseits von nanoskaligen Füllstoffen ausgeht, die nicht oberflächenbehandelt sind.

20 US 4,789,403 (Toyota) beschreibt die Herstellung von Zusammensetzungen aus organischem Material, wie z.B. Polyamiden und Schichtsilikaten. Die Schichtsilikate werden zur besseren Mischbarkeit mit dem organischem Material in unbehandelter Form zunächst mit Monomeren, Comonomeren oder Präpolymeren in einer Mühle innig gemischt. Dieses Pulver wird anschließend bei erhöhter Temperatur in N₂-Atmosphäre zu dem gewünschten Compositematerial polymerisiert. Als Schichtsilikate können dabei alle möglichen Schichtsilikate wie Halloysit, Illit, Kaolinit, Montmorillonit oder Polygorskit eingesetzt werden.

25 Üblicherweise wird eine dauerhafte Mischung des organischen Materials mit dem anorganischen Material durch Modifizierung des anorganischen Materials in einem vorgeschalteten Schritt erreicht.

30 WO 99/29767 (DSM) beschreibt die Herstellung einer Polyamid-Nanocomposite-Zusammensetzung durch Mischen von unbehandelten Schichtsilikaten und Polyamiden. Diese Mischung wird extrudiert und nachfolgend Wasser in Mengen von bis zu 30 Gew.-% injiziert. Dieses Wasser wird dann später aus der Entgasungsöffnung ausgetragen. Die Polyamid-Nanocomposite-Zusammensetzung wird als Strang extrudiert und im Wasser abgekühlt.

35 Dieser Strang kann dann zu Granulat weiterverarbeitet werden.

WO 93/0411 (Allied Signal) beschreibt Compositematerialien, die eine Polymermatrix und darin gleichmäßig dispergierte plättchenförmige Partikel, insbesondere Phyllosilikate aufweisen. Die plättchenförmigen Partikel sind mit Oniumverbindungen gemäß den in der WO 93/04117 beschriebenen allgemeinen Formeln verknüpft, also hydrophobiert. Die Hydrophobierung wird in einem der Mischung mit dem Polymeren vorgeschalteten Schritt durchgeführt.

Ferner kann eine Verbindung der organischen und anorganischen Materialien durch eine Kuppelung der beiden Komponenten mit Organosilanen erreicht werden. Die Modifikation ist jedoch umständlich und teuer.

Des weiteren kann eine dauerhafte Mischung des organischen Materials mit dem anorganischen Material durch eine Oberflächenbehandlung des Schichtsilikats (Hydrophobierung, vgl. WO 93/0411) erreicht werden. Solche Schichtsilikate enthalten in ihrem negativ geladenen Gitter eingelagerte Kationen, wodurch der Schichtabstand zwischen den Silikatschichten aufgeweitet wird (delaminierte Schichtsilikate) und die Schichtsilikate bei einer anschließenden Polymerisation des organischen Monomers in Gegenwart der Schichtsilikate in einzelne Schichten zerfallen. Einige der so behandelten Schichtsilikate delaminieren jedoch nicht vollständig. Insbesondere wenn die Nanocomposites nicht „in situ“ durch eine direkte Polymerisation der organischen Monomere in Anwesenheit der Schichtsilikate hergestellt werden, sondern durch eine technisch wesentlich einfachere Mischung aller Ausgangsstoffe, ist die Delaminierung der Schichtsilikate oft unvollständig. Dadurch ist die gleichmäßige Verteilung der einzelnen Schichten der Schichtsilikate in dem Kunststoff (organisches Material), insbesondere bei einer Herstellung der Nanocomposites durch Mischung, nicht optimal. Dies führt zu Materialien, die keine vorteilhaften Eigenschaften aufweisen, gegenüber mit nicht delaminierten Mineralien gemischten Materialien.

Im Stand der Technik wurden aber auch Versuche unternommen, die Schichtsilikate ohne Verwendung eines Oniumion- oder eines Silan-Haftvermittlers zu modifizieren. EP 0 747 323 B1 (AMCOL) beschreibt ein Interkalat, das exfoliert werden kann, indem es durch Extrudieren eines Gemisches aus einem Smektit, einem Interkalationspolymer und einem Flüssigkeitsträger durch eine Düsenöffnung hergestellt wird.

WO 99/07790 (TNO) beschreibt die Modifizierung von Smektit-Ton mit einem Blockcopolymer aus einem Polyethylenoxiddblock und einem Polystyrolblock als polymerer Matrix. Der Ton wird zunächst mit dem Polyethylenoxid umgesetzt und dann mit der polymeren Matrix gemischt und dann ein Copolymer hergestellt.

Bei einer der Hauptanwendungen von Polymersystemen und insbesondere von Polyamidsystemen, die nanoskalige Füllstoffe enthalten, ergeben sich die Effekte, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient im Vergleich zu ungefüllten Matrixpolymeren besonders in Verarbeitungsrichtung deutlich reduziert ist, wobei die fein verteilten Partikel die Permeation von Gasen und Flüssigkeiten deutlich reduzieren, ohne dass wie in klassischen gefüllten Systemen die Zähigkeit reduzieren. Daher ist eine Hauptanwendung von thermoplastischen Nanocomposites bei der Herstellung von Getränkeflaschen zu sehen, wobei häufig Mehrschichtsysteme zum Einsatz kommen, die eine Schicht aus einer Formmasse aus sogenannten Nanocomposite-Materialien aufweisen, welche die Permeation von Gasen reduzieren sollen. WO 99/44825 und WO 01/87596 (beide Eastman) beschreiben durchsichtige, thermoplastische Nanocomposite-Materialien, die in Mehrschichtsystemen verwendet werden und gute Barriereigenschaften aufweisen.

Die Hauptanforderungen an die zuvor beschriebenen Materialien sind daher hohe Barriere gegen die Permeation von Gasen wie Sauerstoff oder Kohlendioxid sowie gute Transparenz. Damit die Transparenz des Basispolymeren erhalten bleibt, ist eine möglichst vollständige Dispergierung der häufig eingesetzten Schichtsilikate, beispielsweise Montmorillonit, notwendig. Um diese möglichst vollständige Verteilung der Schichtsilikate zu erreichen, werden verschiedene Verfahren beschrieben (siehe oben). Um die Verträglichkeit zwischen Polymer und Silikat zu erhöhen, die Grenzflächenspannungen zu verringern und die Dispersion der Schichten zu erleichtern, werden daher die Natrium-Ionen in den Montmorillonit-Zwischenschichten durch Onium-Ionen ausgetauscht (siehe oben). Beispiele hierfür sind Sulfonium-, Phosphonium oder Ammonium-Verbindungen. In der WO 01/04197 werden alkoxylierte Ammonium-Ionen erwähnt. Ebenfalls soll die Reduktion des Natrium-Gehalts in Montmorilloniten deren Verteilung in einer Polyamid-Matrix erleichtern (EP 0940 430 B1; Toyota).

Weiterhin sind auch die Kombination von sowohl zwei Silikaten (WO 00/34375) als auch von zwei organischen Kationen zur Modifizierung bekannt (WO 00/341809).

Neben Schichtsilikaten natürlichen Ursprungs werden auch synthetische Mineralien wie Fluorglimmer beschrieben, die durch die Behandlung von Talkum mit Alkali-Siliziumfluoriden, zugänglich sind (US 5,414,042).

Verfahrensseitig lässt sich die Verteilung der Silikatschichte verbessern, indem zuerst ein Silikat-Polymer-Konzentrat erzeugt wird, das dann später auf die gewünschte Konzentration verdünnt

wird. Dies kann in einem Verfahrensschritt oder in zwei getrennten erfolgen (WO 00/34393). Dabei kann dieses Konzentrat auch auf Basis eines Oligomeren hergestellt werden (WO 00/34377).

Auf Grund des bevorzugten Herstellungsverfahrens für Getränkeflaschen, nämlich des Spritzstreckblasens (WO 99/32547) wird häufig eine reduzierte Kristallisationsfähigkeit verlangt. Hierzu werden einem teilkristallinen Polymeren amorphe Polymere oder Oligomere hinzugegeben. In der WO 01/40369 (Eastman) wird als amorphes Polyamid (PA) ein MXD6/MXDI genannt. Eine hohe Kristallisationsgeschwindigkeit kann dazu führen, dass die Bindaht, die beim Spritzgussprozess an der Stelle entsteht, an der zwei Schmelzefronten aufeinandertreffen, eine
10 deutlich geringere mechanische Festigkeit als das Polymere an sich besitzt. Um diese Bindahtfestigkeit zu erhöhen, wird in der EP 0885920A vorgeschlagen, ein mit Silikat verstärktes Polyamid 6-Homopolymer oder -Copolymer mit einem nicht verstärkten Polyamid zu kombinieren.

Als polymeres Material, welches üblicherweise in der Verpackungsindustrie zur Herstellung von
15 Flaschen, Behältern etc. benutzt wird, wird üblicherweise Polyester wie Polyethylenterephthalat (PET) eingesetzt. Obwohl z. B. PET eine sehr gute Sauerstoffbarriere besitzt, ist dies jedoch bei Getränken wie Bier etc., die einen hohen CO₂-Gehalt haben, immer noch unzureichend. Daher wurden bereits Anstrengungen unternommen, um die Barriereeigenschaften von Polyestern zu verbessern. WO 93/04118 beschreibt ein Compositematerial aus einem schmelzeverarbeitbaren
20 Polymer und bis zu 60 Gew.-% von dispergierten, plättchenartigen Partikeln. Unter einer Vielzahl von thermoplastischen Polymeren wird gemäß WO 93/04118 auch Polyester erwähnt.

Um die für die Flaschenherstellung notwendige Viskosität zu erreichen, können Polyester-Formmassen, die plättchenförmige Füllstoffe enthalten, in der Festphase bei Temperaturen oberhalb der Glasumwandlungs-Temperatur und unterhalb des Schmelzpunktes unter Durchleitung
25 eines Stickstoff-Stroms nachkondensiert werden (WO 98/29499).

Verfahren zur Herstellung hochviskoser Polyamid-Formmassen sind ebenfalls bekannt: Entweder erfolgt eine Molekulargewichtserhöhung durch Festphasen-Nachkondensation oder durch Zugabe von reaktiven Verbindungen. Die durch Nachkondensation hergestellten Formmassen können
30 trotz der hohen Molmasse bei längeren Standzeiten der Polyamid-Schmelze den Nachteil haben,

dass besonders bei zu hohem Wassergehalt die notwendigen Schmelzestabilitäten für den Extrusions-Blasform-Prozess nicht erreicht werden.

5 Reaktive Zusätze wie Carbodiimide, mehrfach funktionelle Isocyanate können andererseits zu unkontrollierten Vernetzungen führen, was bei längeren Verweilzeiten sich in Auftreten von Gelpartikeln äussert. Darüber hinaus sind solche reaktiven Zusätze teuer und in ihrer Lagerstabilität begrenzt.

10 Für Extrusionsblasfähigkeit, wie oben dargelegt wurde, wird eine möglichst hohe Viskosität bei niedrigem Schergefälle benötigt. Derartig hohe Viskositäten lassen sich bei glasfaserverstärktem PA66 z. B. durch Festphasennachkondensation linearer PA66-Compounds erzielen, d. h., es wird ein PA66 mittlerer Viskosität mit z. B. 25% Glasfaser auf einem Zweiwellenextruder compoundiert, und das erhaltene Granulat wird anschließend einer Nachkondensation in der Festphase unterzogen. Dies kann z. B. in einem Vakuumtaumeltrockner oder in einem kontinuierlichen
15 Inertgastrockner unter dem Fachmann vertrauten Bedingungen erfolgen. Der Einsatz von hochviskosem unverstärktem PA66 als Basisharz bei der Compoundierung führt normalerweise nicht zu den erwünschten hochviskosen Materialien, da es durch die hohen Scherkräfte und Temperaturen im Extruder zum Polymerabbau und damit zur Viskositätsreduzierung kommt.

20 Eine andere Möglichkeit, um zu hochviskosem PA66 zu gelangen, ist der Einbau von Langkettenverzweigungen durch reaktive Extrusion, wie er z. B. für glasfaserverstärktes PA6 in EP-A 685 528 beschrieben wurde. Die Übertragung dieses Verfahrens der Verzweigung mittels Bisphenol A-Diglycidylether oder mit ähnlichen Verzweigern auf glasfaserverstärktes PA66 führt zwar ebenfalls zu hochviskosem extrudierbarem PA66, die Oberflächenqualität und
25 Quetschnahtfestigkeit aus derartigen Compounds extrusionsblasgeformter Hohlkörper sind jedoch für die meisten technisch relevanten Anwendungen nicht ausreichend.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, hochviskose Formmassen auf Basis von thermoplastischen Polymeren zur Verfügung zu stellen, die leicht herstellbar sind, sich für den Extrusionsblasformprozess eignen und zusätzlich bei Temperaturen von 150 bis 200°C noch eine
30 genügende Festigkeit besitzen.

11

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Formmassen auf Basis von thermoplastischen Polymeren aus der Gruppe, bestehend aus Polyamiden, Polyestern, Polyetherestern, Polyesteramiden oder deren Gemischen, mit erhöhter Schmelzefestigkeit gelöst, welche nanoskalige Füllstoffe in einer Menge von 0,5-15 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 2-10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt in einer Menge von 4-6 Gew.-%, pro 100 Gewichtsteilen der Polymermatrix sowie gegebenenfalls weiterhin mineralischen Füllmaterialien in Mengen von 5-30 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 5-20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt in Mengen von 5-15 Gew.-%, Schlagzähmodifikatoren in Mengen von 3-12 Gew.-%, pro 100 Gewichtsteilen der Polymermatrix, und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthalten. Als thermoplastische Polymere sind Polyamide oder Polyester bevorzugt, ganz besonders bevorzugt sind Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat.

In den Unteransprüchen 2-18 sind vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung enthalten. In Anspruch 19 wird ein In-situ Verfahren zur Herstellung der Polyamid-Formmassen beschrieben.

15 Die Ansprüche 21 und 22 betreffen die Verwendung der Polyamid-Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, Hohlkörpern, Halbzeugen, Platten und Rohren.

Anspruch 22 betrifft Formkörper, erhältlich unter Verwendung der Polyamid-Formmassen. Die erfindungsgemäßen Formkörper können in einer oder mehreren Stufen durch Spritzgießen, Coextrusion, Extrusions-Blasformen, Pressen oder Ummantelungsverfahren hergestellt werden (vergl. Anspruch 24).

In den erfindungsgemäßen Polymer-Systemen, in denen die Füllstoff-Partikel (a) Dimensionen im Nanometer-Bereich, d. h. mit einer mittleren Teilchengröße von $< 1\mu\text{m}$ (unbehandelte Füllstoffe) aufweisen, ergeben sich folgende Effekte: Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist verglichen mit dem von ungefüllten Matrixpolymeren besonders in Verarbeitungsrichtung deutlich reduziert, die feinverteilten Nanopartikel führen zu einer deutlich höheren Schmelzestabilität (mindestens 20% erhöht) im Vergleich zu nicht modifiziertem Polyamid. Durch die molekulare Verstärkung ergibt sich auch bei höheren Temperaturen eine erhebliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.

R

Als thermoplastische Polymere werden erfindungsgemäß solche aus der Gruppe, bestehend aus Polyamiden, Polyestern, Polyetherestern, Polyesteramiden oder deren Gemische eingesetzt. Bevorzugt sind allerdings Polyamide oder Polyester, wie z. B. Polyethylterephthalat oder Polybutylterephthalat.

5

Als Polyamide (PA) für die erfindungsgemäßen Formmassen, werden vorteilhafterweise Polymerisate aus aliphatischen C₆-C₁₂-Lactamen oder ω -Aminocarbonsäuren mit 4 bis 44 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, oder Polykondensate verwendet, erhältlich aus der Polykondensation von mindestens einem Diamin aus der Gruppe der aliphatischen Diamine mit 4 bis 18 C-Atomen, der cycloaliphatischen Diamine mit 7 bis 22 C-Atomen und der aromatischen Diamine mit 6 bis 22 C-Atomen in Kombination mit mindestens einer Dicarbonsäure aus der Gruppe aus aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen, cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 24 C-Atomen und aromatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 20 C-Atomen. Die ω -Aminocarbonsäuren oder die Lactame sind ausgewählt aus der Gruppe aus ϵ -Aminocapronsäure, 11-Aminoundecansäure, 12-Aminododecansäure, ϵ -Caprolactam, Enanthlactam, ω -Laurinlactam. Weiterhin ist es erfindungsgemäß möglich, Blends der vorgenannten Polymerisate bzw. Polykondensate einzusetzen. Erfindungsgemäß geeignete Diamine, die mit einer Dicarbonsäure kombiniert werden, sind beispielsweise 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, 1,3- oder 1,4-Bis(aminomethyl)cyclohexan, Bis(p-aminocyclohexyl)methan, m- oder p-Xylyldiamin, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,10-Diaminodecan, 1,12-Diaminododecan, Cyclohexyldimethylenamin, und die Dicarbonsäuren ausgewählt sind aus der Gruppe aus Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Suberinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Dodecandicarbonsäure, 1,6-Cyclohexandicarbonsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure.

25

Konkrete Beispiele für die (Co)Polyamide für die erfindungsgemäße Formmassen sind daher solche Homo- oder Copolyamide aus der Gruppe aus PA 6, PA 66, PA 11, PA 46, PA 12, PA 1212, PA 1012, PA 610, PA 612, PA 69, PA 10T, PA 12T, PA 12I, deren Gemische oder Copolymere auf Basis dieser Polyamide, wobei PA 11, PA 12, PA 1212, PA 10T, PA 12T, PA 12T/12, PA 10T/12, PA 12T/106, PA 10T/106 oder deren Gemische bevorzugt sind. Bevorzugt sind erfindungsgemäß auch Copolymere auf Basis von den vorgenannten Polyamiden wie z. B.

30

PA 12T/12, PA 10T/12, PA 12T/106 und PA 10T/106. Weiterhin können erfindungsgemäß auch PA 6/66, PA 6/612, PA 6/66/610, PA 6/66/12, PA 6T/66, PA 6/6T, PA 6/6I, PA 6I/6T oder deren Gemische oder Gemische wie PA 12/MACMI, PA 66/6I/6T, MXD 6/6 eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen aus PA 6 und Polyamid 66.

5

Die Polyamide (PA 6, PA 66) für die erfindungsgemäßen Formmassen weisen eine relative Viskosität (gemessen an einer 1,0 gew.-%igen Lösung in Schwefelsäure bei 25C°) von 2,3 bis 4,0, insbesondere von 2,7 bis 3,4 auf.

10

Geeignete Polyester schliessen wenigstens eine Disäure und wenigstens ein Glycol ein. Die primären Disäuren sind Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 1,4- Cyclohexandicarbonsäure, Phenylendioxodiessigsäure und dergleichen. Die verschiedenen Isomere von Naphthalindicarbonsäure oder Mischungen von Isomeren davon können ebenfalls verwendet werden, wobei 1,4-, 1,5-, 2,6- und 2,7- Isomere bevorzugt sind. Die 1,4- Cyclohexandicarbonsäuren können in der Form von cis, trans, oder cis/trans- Gemischen verwendet werden.

15

Die Dicarbonsäurekomponente der Polyester kann gegebenenfalls mit bis zu 95 % durch andere unterschiedliche Carbonsäuren modifiziert sein.

20

Typische Glycole, die als Polyesterbausteine verwendet werden können, umfassen aliphatische Glycole, die zwei bis zehn Kohlenstoffatome aufweisen und cycloaliphatische Glycole mit sieben bis vierzehn Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Glycole sind Ethylenglycole, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Diethylenglycol und dergleichen. Die Glycolkomponente kann ebenfalls bis zu 50 Gew.% durch andere oder weitere Diole modifiziert sein.

25

Die zuvor beschriebenen Polyester bilden eine Komponente der vorliegenden Erfindung und können mittels der üblichen, im Stand der Technik bekannten Verfahren, hergestellt werden.

30

Den zuvor beschriebenen (Co)Polyamiden oder Gemischen davon können aber auch für bestimmte Zwecke noch andere übliche Polymere wie Polyester, Polyolefine, Polycarbonate, Polyethylen, Vinylalkohole in Mengen bis zu 10 Gew.-% zugesetzt sein. Weiterhin enthalten die verwendeten (Co)Polyamide bzw. die Formmassen übliche Zusatzstoffe (d) wie UV- und Hit-

zestabilisatoren, Kristallisationsbeschleuniger,- verzögerer, Fließhilfsmittel, Gleitmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Farbmittel, sowie Mittel, die die elektrische Leitfähigkeit verbessern können.

- 5 Als weitere Zusatzstoffe können den erfindungsgemäßen thermoplastischen Polymeren, insbesondere den Polyamiden bzw. Polyamidformmassen, Schlagzähmodifikatoren (c) in Mengen von 3-12 Gew.-%, pro 100 Gewichtsteilen der Polymermatrix, zugesetzt sein. Diese Polymere, die mit dem Polyamid und den nanoskaligen Füllstoffen, insbesondere den Nanofüllstoff im erfindungsgemäßen Sinne kombiniert werden können, sind funktionalisierte Polymere wie Polymere-
10 oder(Co)Polymere auf Polyolefinbasis, die mit Acrylsäure oder Maleinsäureanhydrid gepfropft sein können. Insbesondere seien hier Schlagzähmodifikatoren wie EPM oder EPDM oder Acrylatkautschuke genannt:

- Als nanoskalige Füllstoffe (a) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Nanocomposites eignen sich solche Stoffe, welche in jeder beliebigen Stufe der Herstellung zugegeben werden können
15 und dabei im Nanometerbereich fein verteilbar sind. Die erfindungsgemäßen nanoskaligen Füllstoffe(a) können oberflächenbehandelt sein. Es können aber auch unbehandelte Füllstoffe (a) oder Mischungen aus unbehandelten und behandelten Füllstoffen (a) eingesetzt werden. Die nicht oberflächenbehandelten Füllstoffe (a), weisen eine Größe von weniger als 10 μm , insbe-
20 sondere eine Größe im Bereich von 1-5 μm auf. Ultrafeine Füllstoffe weisen eine Größe von etwa 500 nm auf. Die Füllstoffe (a) sind bevorzugt Mineralien, die bereits eine Schichtstruktur aufweisen, wie Schichtsilikate, Doppelhydroxide oder auch Graphit.

- Die erfindungsgemäß eingesetzten nanoskaligen Füllstoffe (a) sind ausgewählt aus der Gruppe
25 der Oxide, Oxidhydrate von Metallen oder Halbmetallen. Insbesondere sind die nanoskaligen Füllstoffe ausgewählt aus der Gruppe der Oxide und Oxidhydrate eines Elements, ausgewählt aus der Gruppe aus Bor, Aluminium, Calcium, Gallium, Indium, Silizium, Germanium, Zinn, Titan, Zirkonum, Zink, Yttrium oder Eisen.

- 30 In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung sind die nanoskaligen Füllstoffe (a) entweder Siliziumdioxid oder Siliziumdioxid-Hydrate. In der Polyamidformmasse liegen die nanoskaligen Füllstoffe in einer Ausführungsform als ein gleichmäßig dispergiertes, schichtförmiges

Material vor. Vor dem Einarbeiten in die Matrix besitzen sie eine Schichtdicke von 0,7 bis 1,2 nm und einen Zwischenschichtabstand der Mineralschichten von bis zu 5 nm.

- Erfindungsgemäß bevorzugte Mineralien, die bereits eine Schichtstruktur aufweisen, sind
- 5 Schichtsilikate, Doppelhydroxide, wie Hydrotalcit oder auch Graphit. Ebenso eignen sich erfindungsgemäß Nanofüllstoffe auf Basis von Siliconen, Silica oder Silsesquioxanen (s.Abb.1).

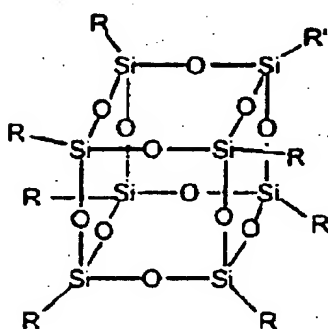


Abb.1: Silsesquioxan

10

Unter Schichtsilikaten im erfindungsgemässen Sinne werden 1:1 sowie 2:1 Schichtsilikate verstanden. In diesen Systemen sind Schichten aus SiO_4 -Tetraedern mit solchen aus $\text{M}(\text{O},\text{OH})_6$ -Oktaedern in regelmässiger Weise miteinander verknüpft. M steht dabei für Metallionen wie Al, Mg, Fe. Bei den 1:1-Schichtsilikaten sind dabei jeweils eine Tetraeder- und eine Oktaederschicht miteinander verbunden. Beispiele hierfür sind Kaolin- und Serpentin-Mineral.

15

Bei den 2:1 Schichtsilikaten sind jeweils zwei Tetraeder- mit einer Oktaederschicht kombiniert. Sind nicht alle Oktaederplätze mit Kationen der benötigten Ladung zur Kompensation der negativen Ladung der SiO_4 -Tetraeder sowie der Hydroxid-Ionen besetzt, treten geladene Schichten

20 auf. Diese negative Ladung wird durch den Einbau einwertiger Kationen wie Kalium, Natrium oder Lithium oder zweiwertiger wie Calcium in den Raum zwischen den Schichten ausgeglichen. Beispiele für 2:1-Schichtsilikate sind Talkum, Glimmer, Vermiculite, Illite sowie Smectite, wobei die Smectite zu denen auch der Montmorillonit gehört, sich wegen ihrer Schichtladung leicht mit Wasser quellen lassen. Weiterhin sind die Kationen leicht für Austauschprozesse zugänglich.

Die Schichtdicken der Schichtsilikate betragen vor der Quellung üblicherweise 0,5-2,0 nm, ganz besonders bevorzugt 0,8-1,5 nm (Abstand der Schichtoberkante zur folgenden Schichtoberkante). Hierbei ist es möglich, den Schichtabstand weiter zu vergrößern, indem man das Schichtsilikat beispielsweise mit Polyamidmonomeren, z. B. bei Temperaturen von 25-300°C, vorzugsweise von 80-280°C und insbesondere von 80-160°C über eine Verweilzeit von in der Regel 5-120 Minuten, vorzugsweise von 10-60 Minuten, umsetzt (Quellung). Je nach Art der Verweilzeit und der Art des gewählten Monomeren vergrößert sich der Schichtabstand zusätzlich um 1-15 nm, vorzugsweise um 1-5 nm. Die Länge der Plättchen beträgt üblicherweise bis zu 800 nm, vorzugsweise bis zu 400 nm. Etwa vorhandene oder sich aufbauende Präpolymere tragen in der Regel ebenfalls zur Quellung der Schichtsilikate bei.

Die quellfähigen Schichtsilikate sind durch ihre Ionenautauschkapazität CEC (meq/g) und ihren Schichtabstand d_L charakterisiert. Typische Werte für CEC liegen bei 0,7 bis 0,8 meq/g. Der Schichtabstand bei einem trockenen unbehandeltem Montmorillonit liegt bei 1 nm und steigt durch Quellung mit Wasser oder Belegung mit organischen Verbindungen auf Werte bis zu 5 nm.

Beispiele für Kationen, die für Austauschreaktionen eingesetzt werden können, sind Ammoniumsalze von primären Aminen mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen wie Hexanamin, Decanamin, Dodecanamin, Stearylamine, hydrierte Fettsäureamine oder auch quaternäre Ammoniumverbindungen sowie Ammoniumsalze von α -, ω -Aminosäuren mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen. Weitere Stickstoff enthaltende Aktivierungsreagentien sind auf Triazin basierende Verbindungen. Derartige Verbindungen sind beispielsweise in EP-A-1 074 581 beschrieben, auf dieses Dokument wird daher besonders Bezug genommen.

Als Anionen eignen sich Chloride, Sulfate oder auch Phosphate. Neben Ammoniumsalzen können auch Sulfonium- oder Phosphoniumsalze wie beispielsweise Tetraphenyl- oder Tetrabutylphosphoniumhalogenide zur Verwendung kommen.

Da üblicherweise Polymere und Mineralien sehr unterschiedliche Oberflächenspannungen besitzen, können erfindungsgemäß zusätzlich zum Kationenaustausch auch Haftvermittler zur Be-

handlung der Minerale verwandt werden. Hierbei eignen sich Titanate oder auch Silane wie γ -Aminopropyltriethoxysilan.

Erfindungsgemäß können somit, wie oben beschrieben ist, Schichtsilikate eingesetzt werden, die mit Onium-Ionen modifiziert worden sind. Es besteht aber auch die Möglichkeit, nicht oberflächenbehandelte Phyllosilikate einzusetzen, welche dann gemäß WO 99/29767(DSM) umgesetzt worden sind. Der Polyamidnanocomposite wird dann derart hergestellt, dass man zunächst das Polyamid mit dem unbehandelten Tonmineral in einem Mischer mischt, diese Mischung in den Einzug eines Extruders gibt, und nach Herstellung einer Schmelze bis zu 30 Gew.-% Wasser injiziert, das Wasser durch die Entgasungsöffnung entweichen lässt und dann die Schmelze durch eine Düse austreten lässt. Der erhaltene Strang kann dann weiter zu Granulat verarbeitet werden.

Erfindungsgemäß werden gegebenenfalls als weitere Füllstoffe (b) teilchenförmige, faserförmige Füllstoffe in Mengen von 5-30 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 5-20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt in Mengen von 5-15 Gew.-%, pro 100 Gewichtsteilen der Polymermatrix, zugesetzt. Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich Carbonate wie Magnesiumcarbonat (Kreide) oder auch Talkum. Bevorzugt werden aber faserförmige Füllstoffe eingesetzt. Beispiele geeigneter faserförmiger Füllstoffe sind Glasfasern, insbesondere E-Glasfasern, Kohlenstofffasern, Kaliumtitanatwhisker, oder Aramidfasern. Bei der Verwendung von Glasfasern können diese zur besseren Verträglichkeit mit dem Matrixmaterial mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein. Im allgemeinen haben die verwendeten Kohlenstoff- und Glasfasern einen Durchmesser im Bereich von 6-16 μm . Die Einarbeitung der Glasfasern kann sowohl in Form von Kurzglasfasern als auch in Form von Endlossträngen (Rovings) erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können darüberhinaus weitere Zusatzstoffe (d) enthalten. Als solche Zusatzstoffe sind beispielsweise Verarbeitungshilfsmittel, Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleitmittel und Entformungsmittel, Flammschutzmittel, Farbstoffe, Pigmente und Weichmacher zu nennen.

Pigmente und Farbstoffe sind allgemein in Mengen von 0-4 Gew.-%, bevorzugt von 0,5-3,5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5-2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, enthalten. Die Pigmente zur Einfärbung von Thermoplasten sind allgemein bekannt, siehe z. B. R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, S. 494-510. Als erste bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu nennen wie Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß ($2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$), Lithopone, Antimonweiß und Titandioxid. Von den beiden gebräuchlichsten Kristallmodifikationen (Rutil- und Anatas-Typ) des Titandioxid wird insbesondere die Rutilform zur Weißfärbung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Nanocomposites verwendet.

10

Schwarze Farbpigmente, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Eisenoxidschwarz (Fe_3O_4), Spinellschwarz ($\text{Cu(Cr,Fe)}_2\text{O}_4$), Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumdioxid und Eisenoxid), Kobaltschwarz und Antimonschwarz sowie besonders bevorzugt Ruß, der meist in der Form von Furnace- oder Gasruß eingesetzt wird (siehe hierzu G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1998), S.78 ff.).

15

Selbstverständlich können zur Einstellung bestimmter Farbtöne anorganische Buntpigmente wie Chromoxidgrün oder organische Buntpigmente wie Azopigmente und Phthalocyanine erfindungsgemäß eingesetzt werden. Derartige Pigmente sind allgemein im Handel erhältlich.

20

Weiterhin kann es von Vorteil sein, die genannten Pigmente bzw. Farbstoffe in Mischungen einzusetzen, z. B. Ruß mit Kupferphthalocyaninen, da allgemein die Farbdispersierung im Thermoplasten erleichtert wird. Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, sind z. B. Halogenide von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, z. B. Natrium, Kalium, Lithium-Halogenide, ggf. in Verbindung mit Kupfer-(I)-Halogeniden, z. B. Chloriden Bromiden oder Iodiden. Die Halogenide, insbesondere des Kupfers, können auch noch elektronenreiche π -Liganden enthalten. Als Beispiel für derartige Kupferkomplexe seien Cu-Halogenid-Komplexe mit z. B. Triphenylphosphin genannt. Ferner sind sterisch gehinderte Phenole, gegebenenfalls in Verbindung mit phosphorhaltigen Säuren bzw. deren Salze, und Mischungen dieser Verbindungen, im allgemeinen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung einsetzbar.

25

30

Beispiele für UV- Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Benzotriazole und Benzophenone, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-% eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 1 Gew.-% der thermoplastischen Masse zugesetzt werden, sind Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester, und -amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren. Es können auch Salze des Calciums, Zinks oder Aluminiums der Stearinsäure, eingesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen hochviskosen Formmassen kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Bei der erfindungsgemäßen Variante wird das Schichtsilikat in Suspension, oder als Feststoff mit zu den polymerisierbaren Monomeren gemischt. Es folgt eine Quellung des Schichtsilikats mit den Monomeren. Die anschließende Polymerisation der Monomere kann in üblicher Weise durchgeführt werden. Diese erhaltenen Nanocomposites werden anschließend gegebenenfalls mit den weiteren Komponenten, wie den mineralischen Füllstoffen und den Schlagzähmodifikatoren und gegebenenfalls als weiteren Zusatzstoff konfektioniert.

Diverse Verfahrensführungen können für die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen angewendet werden. Die Herstellung kann z. B. mittels eines diskontinuierlich oder eines kontinuierlich geführten Verfahrens erfolgen. Bei dem In-situ Verfahren (vergl. Anspruch 19) werden die nanoskaligen Füllstoffe in Suspension oder als Feststoff mit dem zum thermoplastischen Kunststoff polymerisierbaren Monomeren gemischt. Danach erfolgt eine Quellung des Schichtsilikats mit den Monomeren. Die anschließende Polymerisation der Monomere kann üblicherweise durchgeführt werden. Die erhaltenen Nanocomposites werden anschließend gegebenenfalls mit den weiteren Komponenten, wie Füllmaterialien, Schlagzähmodifikatoren und den weiteren Zusatzstoffen konfektioniert.

Unter Konfektionierung ist im Sinne der vorliegenden Erfindung die Mischung der Komponenten, aus denen die Nanocomposites aufgebaut sind, z. B. dem Extruder, zum fertigen Nanocomposite zu verstehen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Nanocomposites dadurch erhalten werden, dass man das Polyamid und das Schichtsilikat,

sowie gegebenenfalls die weiteren mineralischen Füllmaterialien, sowie gegebenenfalls der Schlagzähmodifikator und die anderen Zusatzstoffe nach allgemein bekannten Verfahren z. B. mittels Extrusion bei Temperaturen im Bereich von 160-350°C, besonders bevorzugt bei 240-300°C gemischt werden. Dazu eignet sich besonders ein Zweischnëckenextruder mit hoher Scherung, wobei vorzugsweise Scherspannungen gemäß DIN 11443 von 10 bis 10^5 Pa, insbesondere von 10^2 bis 10^4 Pa vorliegen.

Die erhaltenen erfindungsgemäßen thermoplastischen Nanocomposites zeichnen sich insbesondere durch eine erhöhte Schmelzefestigkeit aus. Sie können zur Herstellung von Formkörpern verwendet werden.

Gegenstand der Anmeldung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, Hohlkörpern, Halbzeugen, Platten, Rohren etc. Bevorzugte Verarbeitungsverfahren sind das Spritzgussverfahren, Profil-Extrusionsverfahren, das Blasformen, wobei unter Blasformen besonders bevorzugt Standard-Extrusionsblasformen, 3D-Extrusionsblasformverfahren und das Saugblasformverfahren verstanden werden. Gegenstand der Anmeldung sind weiterhin Formkörper, hergestellt aus den erfindungsgemäßen Formmassen. Erfindungsgemäße Formkörper sind beispielsweise:

Kühlerrohre, Kühlerwasserkästen, Ausgleichsbehälter und andere Medien führende Rohre und Behälter, Luftführungsteile, die insbesondere bei höherer Temperatur eingesetzt werden können, wie Rohre in Turboladern.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich ohne sie einzuschränken.

Beispiele

Eingesetzte Materialien:

Polyamide

5

Polyamid-Typ	Relative Viskosität 1%-ig in Schwefelsäure 25C°	Relative Viskosität 0,5 %-ig in m-Kresol 25C°	Volumenflussindex (MVR) bei 275°C/5 kg (cm ³ /10 min)
PA6	3,4		30
PA66	2,7		60
PA12		2,25	25

Schichtsilikat

Na-Montmorillonit behandelt mit 30 meq/100g Mineral methyl-, stearyl-, bis-2-hydroxyethyl-
ammoniumchlorid.

d_L: 1.85 nm

Schlagzähmodifikator

15 Ethylen-Propylen- Copolymer mit Maleinsäureanhydrid gepfropft

MVR 275°C/5kg: 13 cm³/10 min

Schmelzpunkt DSC: 55°C

20 Glasfaser

E-Glas, Polyamid-Typ, Durchmesser 10 µm, Länge 4, 5 mm

Die erfindungsgemässen Nanocomposite-Formmassen wurden auf einem 30mm-Doppelschneckenextruder ZSK 25 der Firma Werner&Pfleiderer bei Temperaturen zwischen 240 und 300°C hergestellt. Dabei wurden die Polymere und das Silikat-Mineral in den Einzug des Extruders sowie gegebenenfalls Glasfasern in die Schmelze dosiert.

5

Die Prüfung der erfindungsgemässen und nicht erfindungsgemässen Formmassen wurden gemäss folgenden Vorschriften durchgeführt:

MVI: (Melt volume index) bei 275°C/21,6 kg nach ISO 1133

10 SZ: Schlagzähigkeit nach ISO 179/1eU

MVR: Volumenflussindex bei 275°C/5kg (cm³/10 min)

Streckspannung, Reissdehnung und Zug-E-Modul wurden gemäss ISO527 ermittelt.

15 Die Bestimmung der Schmelzefestigkeit erfolgte nach folgendem Verfahren:

In einem Einwellen-Extruder wird die Formmasse aufgeschmolzen und aus einer vertikalen Düse ein Schlauch mit konstantem Durchsatz extrudiert. Die Schmelzefestigkeit in Sekunden ist dabei Zeit, die der Schlauchabschnitt benötigt, um unter dem Einfluss der Schwerkraft sich auf 1 m zu
20 längen.

Wie sich in den nachfolgenden Tabellen zeigt, weisen die erfindungsgemässen Polyamid-Formmassen eine erhöhte Schmelzefestigkeit auf. Für Polyamid 6 und 66 bzw. Mischungen aus Polyamid 66 und 6 werden erhöhte Schmelzefestigkeiten bei 275°C° gemessen und zwar von
25 mindestens 15 Sekunden. Für Polyamid 12 werden erhöhte Schmelzefestigkeiten bei 275°C° von mindestens 25 Sekunden gemessen, jeweils im Vergleich zu nicht mit nanoskaligen Füllstoffen modifizierten üblichen Polyamid-Formmassen, die lediglich mineralische Füllstoffmaterialien enthalten.

30 In den nachfolgenden Tabellen sind die Vorteile der erfindungsgemässen Formmassen dargestellt, wobei die mit V beginnenden Versuche die nicht erfindungsgemässen Vergleichsbeispiele sind.

Tabelle 1: Unverstärkte Polyamide

		1	V1	2	V2	3	V3
PA6		94	100	47	50	---	---
PA66		---	---	47	50	---	---
PA12		---	---	---	---	94	100
Schichtsilikat		6	---	6	---	6	
		---	---	---	---	---	---
Schmelzefestigkeit 240°C	s*	---	---	---	---	27	21
Schmelzefestigkeit 260°C	s*	20	6	---	---	---	---
Schmelzefestigkeit 280°C	s*	---	---	15	7	---	---

* s = Sekunden

5 Tabelle 2 Verstärkte Polyamide

		4	5	V4
PA6		40	39	42
PA66		40	39	42
Schlagzähmodifikator		4	6	6
Schichtsilikat		6	6	---
Glasfaser		10	10	10
Schmelzefestigkeit 280°C	s	42	50	15
MVI 275°C/21,6kg	cm ³ /10 min	94	50	170
Zug-E-Modul 23°C	MPa	5750	5600	4900
Zug-E-Modul 100°C	MPa	1900	1800	1200
Zug-E-Modul 150°C	MPa	1450	1330	1150

Ansprüche

1. Formmassen auf Basis von thermoplastischen Polymeren aus der Gruppe, bestehend aus Polyamiden, Polyestern, Polyetherestern, Polyesteramiden oder deren Gemischen, mit erhöhter Schmelzefestigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass sie:
 - (a) nanoskalige Füllstoffe in einer Menge von 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 2-10 Gew.-%, ganz besonders in einer Menge von 4-6 Gew.-%, pro 100 Gewichtsteilen der Polymermatrix bevorzugt,
 - (b) gegebenenfalls weitere teilchen- oder faserförmige Füllmaterialien in Mengen von 5-30 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 5- 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt in Mengen von 5- 15 Gew.-%, pro 100 Gewichtsanteilen der Polymermatrix,
 - (c) gegebenenfalls Schlagzähmodifikatoren in Mengen von 3-12 Gew.-%, pro 100 Gewichtsteilen der Polymermatrix, und
 - (d) gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthalten.
2. Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als thermoplastische Polymere, Polyamide oder Polyester eingesetzt werden, wobei als Polyester Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat besonders bevorzugt sind.
3. Formmassen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen Füllstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe der Oxide, Oxidhydrate von Metallen oder Halbmetallen.
4. Formmassen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen Füllstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe der Oxide und Oxydhydrate eines Elements, ausgewählt aus der Gruppe Bor, Aluminium, Magnesium, Calcium, Gallium, Indium, Silizium, Germanium, Zinn, Titan, Zirkonium, Zink, Yttrium, Eisen oder Talkum.
5. Formmassen gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen Füllstoffe ausgewählt sind aus Siliziumdioxid und Siliziumdioxid-Hydraten.

6. Formmassen gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyamid-Formmasse in der Polyamid-Matrix als Füllstoff ein gleichmäßig dispergiertes, schichtförmiges Mineral, welches vor dem Einarbeiten in die Polyamid-Matrix eine Schichtdicke von 0,7 bis 1,2 nm und einen Zwischenschichtabstand der Mineralschichten von bis zu 5 nm aufweist, enthält.
7. Formmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das in der Polymer-Matrix gleichmäßig dispergierte Mineral eine Kationentauschkapazität von 0,5 bis 2 meq/g Mineral, insbesondere von 0,7 bis 0,8 meq/g Mineral, aufweist.
8. Formmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Mineral mit einem Aktivierungs- bzw. Modifizierungsmittel aus der Gruppe der Triazine, der Ammoniumsalze von primären Aminen mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen wie Hexanamin, Decanamin, Dodecanamin, Stearylamin, hydrierten Fettsäureaminen oder quarternären Ammoniumverbindungen, Ammoniumsalzen von α -, ω -Aminosäuren mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen, sowie Sulfonium- oder Phosphoniumsalzen behandelt worden ist.
9. Formmassen gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen Füllstoffe Schichtsilikate, aus der Gruppe aus Montmorillonit, Saponit, Beidellit, Nontronit, Hektorit, Stevensit, Vermiculit, Illite, Pyrosit, der Gruppe der Kaolin- und Serpentin-Mineralen, Doppelhydroxide, Graphit, oder solche Füllstoffe auf Basis vom Siliconen, Silica oder Silsesquioxanen sind, wobei Schichtsilikate besonders bevorzugt sind.
10. Formmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Mineral mit Haftvermittlern behandelt worden ist und der Haftvermittler bis zu 2 Gew.-% in der Formmasse, pro 100 Gewichtsteilen der Polymermatrix, enthalten ist.
11. Formmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die (Co)Polyamide Polymerisate aus aliphatischen C_6 - C_{12} Lactamen oder ω -Aminocarbonsäuren mit 4 bis 44 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, oder Co-

polymere sind, erhältlich aus der Polykondensation von mindestens einem Diamin aus der Gruppe der aliphatischen Diamine mit 4 bis 12 C-Atomen, der cycloaliphatischen Diamine mit 7 bis 22 C-Atomen und der aromatischen Diamine mit 6 bis 22 C-Atomen in Kombination mit mindestens einer Dicarbonsäure aus der Gruppe aus aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen, cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 24 C-Atomen und aromatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 20 C-Atomen, wobei ebenfalls Blends der vorgenannten Polymerisate und/oder Polykondensate geeignet sind.

12. Formmassen gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die ω -Aminocarbonsäuren und die Lactame ausgewählt sind aus der Gruppe aus ϵ -Aminocapronsäure, 11-Aminoundecansäure, 12-Aminododecansäure, ϵ -Caprolactam, Enanthlactam, ω -Laurinlactam

13. Formmassen gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Diamine ausgewählt sind aus der Gruppe aus 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, 1,3- oder 1,4-Bis(aminomethyl)cyclohexan, Bis(p-aminocyclohexyl)methan, m- oder p-Xylyldiamin, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,10-Diaminodecan, 1,12-Diaminododecan, Cyclohexyldimethylenamin, und die Dicarbonsäuren ausgewählt sind aus der Gruppe aus Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Suberinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Dodecandicarbonsäure, 1,6-Cyclohexandicarbonsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure.

14. Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1, 2 oder 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyamide Homopolyamide oder Copolyamide oder amorphe Polyamide sind ausgewählt aus der Gruppe aus Polyamid 6, Polyamid 46, Polyamid 6 6, Polyamid 11, Polyamid 12, Polyamid 12 12, Polyamid 6 10, Polyamid 6 12, Polyamid 6 9, Polyamid 12 T, Polyamid 10 T, Polyamid 12 I, Polyamid 12 T/12, Polyamid 10 T/12, Polyamid 12 T/10 6, Polyamid 10 T/10 6, Polyamid 6/6 6, Polyamid 6/6 12, Polyamid 6/6 6/6 10, Polyamid 6/6 6/12, Polyamid 6/6 T, Polyamid 6/6 I, Polyamid 6T/66, Polyamid 12/MACMI, Polyamid 66/6I/6T, Polyamid MXD6/6 oder deren Gemische, Blends oder Legierungen.

15. Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1-14, dadurch gekennzeichnet, dass den Formmassen weitere Polymere in Mengen von bis zu 30 Gew.-% aus der Gruppe der Polyester, Polyolefine, Polycarbonate, Polyethylenvinylalkohole zugesetzt sind.
- 5 16. Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1-15, dadurch gekennzeichnet, dass den Formmassen weitere Zusatzstoffe aus der Gruppe der UV- und Hitze-Stabilisatoren, der Antioxidantien, der Pigmente, Farbstoffe, Nucleierungsmittel, Kristallisations-Beschleuniger, Kristallisations-Verzögerer, Fließhilfsmittel, Gleitmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, sowie Mittel, die die elektrische Leitfähigkeit verbessern, zugesetzt sind.
- 10 17. Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1-16, dadurch gekennzeichnet, dass die Füllstoffe, Glasfasern, insbesondere E- Glasfasern, sind.
- 15 18. Formmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1-17, dadurch gekennzeichnet, dass als Schlagzähmodifikatoren solche Schlagzähmodifikatoren auf Basis von Polyolefinen, die mit Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid gepfropft sind, insbesondere EPM, EPDM oder Acrylatkautschuke, den Polyamid-Formmassen zugesetzt werden.
- 20 19. Verfahren zur Herstellung der Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1-18 nach einem In-situ Verfahren, bei dem die nanoskaligen Füllstoffe in Suspension oder als Feststoff mit den zum thermoplastischen Kunststoff polymerisierbaren Monomeren gemischt werden eine Quellung der nanoskaligen Füllstoffe mit den Monomeren erfolgt, anschließend eine Polymerisation der Monomere durchgeführt wird und die so erhaltenen Nanokomposites mit den weiteren mineralischen Füllmaterialien, den Schlagzähmodifikatoren und den weiteren Zusatzstoffen konfektioniert werden.
- 25 20. Verfahren zur Herstellung von Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1-18, welches durch Melt intercalation erfolgt, wobei der thermoplastische Kunststoff, die nanoskaligen Füllstoffe sowie die weiteren mineralischen Füllmaterialien und die Schlagzähmodifikatoren, gegebenenfalls die weiteren Zusatzstoffe, bei Temperaturen im Bereich von 160-350°C° gemischt und gegebenenfalls in die Schmelze bis zu 30 Gew.-% einer Flüssigkeit, insbesondere Wasser, injiziert werden.
- 30

21. Verwendung der Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1-18 zur Herstellung von Formkörper, Hohlkörpern, Halbzeugen, Platten, Rohren.

5 22. Verwendung gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Hohlkörper Flaschen sind.

23. Formkörper, erhältlich unter Verwendung von Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1-18.

10

24. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern nach Anspruch 23 in einer oder mehreren Stufen durch Spritzgießen, Coextrusion, Extrusions-Blasformen, Pressen oder Ummantelungsverfahren.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft hochviskose Formmassen auf Basis von thermoplastischen Polymeren aus der Gruppe, bestehend aus Polyamiden, Polyestern, Polyetherestern, Polyesteramiden oder deren Gemischen und nanoskaligen Füllstoffen, d. h. von Füllstoffen mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von kleiner 1 μm . Die erfindungsgemäßen Formmassen weisen eine erhöhte Schmelzefestigkeit sowie ein vorteilhaftes ausgeglichenes mechanisches Eigenschaftsprofil, auch bei erhöhter Temperatur, auf und werden zur Herstellung von Formkörpern, Hohlkörpern, Halbzeugen, Platten und Rohren eingesetzt.